

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁵ : C08G 75/00	A1	(11) International Publication Number: WO 92/10527 (43) International Publication Date: 25 June 1992 (25.06.92)
(21) International Application Number: PCT/US91/09228 (22) International Filing Date: 6 December 1991 (06.12.91) (30) Priority data: 624,164 7 December 1990 (07.12.90) US 670,135 15 March 1991 (15.03.91) US (71) Applicant: THE DOW CHEMICAL COMPANY [US/ US]; 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, MI 48640 (US). (72) Inventors: PIERINI, Peter, E. ; 2262 Ashby Avenue, Berke- ley, CA 94705 (US). VERMEULEN, Robbert, M. ; 1585 Laverne Way, Concord, CA 94521 (US). DOLLINGER, Susan, E. ; 257 Clouse Lane, Granville, OH 43023 (US). WESSLING, Ritchie, A. ; 1126 Shattuck Avenue, Berke- ley, CA 94707 (US). KIM, Peter, K. ; 48 White Pine Lane, Danville, CA 94506 (US).		(74) Agent: MAURER, Charles, J., III; The Dow Chemical Company, Patent Department, P.O. Box 1967, Midland, MI 48641-1967 (US). (81) Designated States: AT (European patent), BE (European patent), CA, CH (European patent), DE (European pa- tent), DK (European patent), ES (European patent), FR (European patent), GB (European patent), GR (Euro- pean patent), IT (European patent), JP, KR, LU (Euro- pean patent), MC (European patent), NL (European pa- tent), SE (European patent). Published <i>With international search report.</i> <i>With amended claims and statement.</i>
(54) Title: PROCESS FOR FABRICATING ORIENTED POLYBENZAZOLE FILMS (57) Abstract Films containing polybenzazole polymer dissolved in a solvent can be mechanically stretched to provide biaxial orienta- tion. The resulting dope film can be coagulated. The polymer film has improved properties in the direction in which stretching oc- curs.		

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-503521

(43)公表日 平成6年(1994)4月21日

第2部門第4区分

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
B 2 9 C 55/02		7258-4 F	
// C 0 8 G 73/22	N T R	9285-4 J	
75/00	N T V	7308-4 J	
B 2 9 K 79:00			
81:00			

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-502395
 (86)(22)出願日 平成3年(1991)12月6日
 (85)翻訳文提出日 平成5年(1993)6月4日
 (86)国際出願番号 P C T / U S 9 1 / 0 9 2 2 8
 (87)国際公開番号 W O 9 2 / 1 0 5 2 7
 (87)国際公開日 平成4年(1992)6月25日
 (31)優先権主張番号 6 2 4 , 1 6 4
 (32)優先日 1990年12月7日
 (33)優先権主張国 米国 (U S)
 (31)優先権主張番号 6 7 0 , 1 3 5
 (32)優先日 1991年3月15日
 (33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 ザ ダウ ケミカル カンパニー
 アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
 ドランド, アボット ロード, ダウ セン
 ター 2030
 (72)発明者 ビエリニ, ビーター イー.
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 94705,
 パークレー, アッシュビィ アベニュー
 2262
 (72)発明者 バーミューレン, ロバート エム.
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 94521,
 コンコード, ラバーン ウェイ 1585
 (74)代理人 弁理士 宇井 正一 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 配向ポリベンゾアゾールフィルムの加工方法

(57)【要約】

溶媒に溶解されたポリベンゾアゾールポリマーを含む
 フィルムを機械的に延伸し、二軸配向を与える。得られ
 るドーブフィルムを凝固させる。このポリマーフィルム
 は延伸を行った方向に改良された特性を有する。

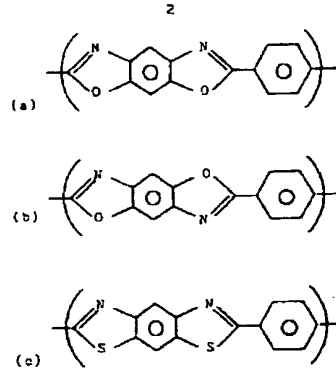
請求の範囲

1. 以下の工程、
 - (1) 溶媒及びポリベンゾアゾールポリマーを含むドーブを押し出し、ドーブフィルムもしくはシートを形成すること、
 - (2) ドーブフィルムもしくはシートが硬化しない温度及び速度でドーブフィルムもしくはシートを横断方向に延伸すること、及び
 - (3) 延伸されたドーブフィルムもしくはシートを凝固させ、それによりポリマーフィルムもしくはシートを形成すること、
 を有する、ポリベンゾアゾールフィルムもしくはシートの製造方法であって、ドーブフィルムもしくはシートの横断末端を掴み、この横断末端を互いに引き離す装置を用いてドーブフィルムを機械的に延伸することを特徴とする方法。
2. ドーブが工程1において、ドーブフィルムの表面に横断方向剪断力を加えないダイを通して押し出される、請求項1記載の方法。
3. ポリベンゾアゾールポリマーが、液晶領域を形成するに適したドーブ内の濃度のリオトロピック液晶ポリマーである、前記請求項のいずれか記載の方法。
4. ドーブフィルムがその当初の幅の少なくとも3倍まで横断方向に延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。
5. ドーブフィルムがその当初の長さの少なくとも3倍まで機械方向に延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。
6. ドーブフィルムが工程(2)において幅出し装置を用いて延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。
7. ドーブ内の溶媒がポリリン酸である、前記請求項のいずれか記載の方法。
8. リオトロピック液晶ポリベンゾアゾールポリマーを含みかつ

機械方向及び横断方向に少なくとも241MPa(35Ksi)の引張強度を有するフィルムもしくはシートであって、フィルムもしくはシートの表面上の結晶領域が機械方向に對し+もしくは-θの反対の均一の角度で配向していないことを特徴とするフィルムもしくはシート。

9. ポリベンゾアゾールポリマーがリオトロピック液晶ポリベンゾキサゾールもしくはポリベンゾチアゾールポリマーである、前記請求項のいずれか記載の発明。

10. ポリベンゾアゾールポリマーが下式のいずれかで表されるモノマーユニットを含む、前記請求項のいずれか記載の発明。



明 細 書

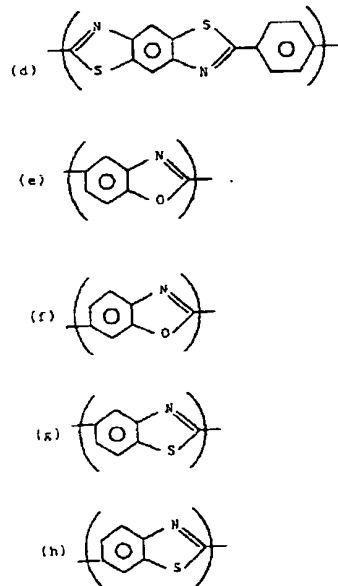
配向ポリベンゾアゾールフィルムの加工方法

本発明は、ポリベンゾアゾールポリマーを含むフィルム及びその製造方法に関する。

ポリベンゾアゾールポリマーは、典型的には非酸化脱水酸溶液内での重合により合成され、酸及びポリマーを含む粘潤なドーブ溶液を形成する。フィルムを機械方向に延伸し、このフィルムを水中に回転させ、そして凝固させる回転ドラム上に押し出すことにより、ドーブから一軸配向フィルムが合成される。ドーブをチューブとして押出、これをマンドレル上で吹き込みもしくは押し込み、二軸配向を与え、次いで水中に浸して凝固させることにより、二軸配向フィルムが合成される。そのような方法の例は、Chenevey、米国特許第4,487,735号(1984年12月11日)、Lusigneaら、米国特許第4,871,595号(1989年10月3日)、Chenevey、米国特許第4,898,924号(1990年2月6日)、Herveyら、米国特許第4,939,235号(1990年7月3日)、Herveyら、米国特許第4,963,428号(1990年10月16日)、Lusigneaら、米国特許第4,866,806号(1990年10月30日)、及びFujimura、日本公開特許公報昭63-74612(1988年4月5日公開)に記載されている。

ポリベンゾアゾールフィルムの製造方法には改良が必要である。前記方法により製造されたフィルムは一致しないゲージ厚さを有する傾向がある。二軸配向は完全ではなく、フィルムは機械方向には良好な特性を有するが、横断方向に特性は低い。

現在の方法の他の欠点は、本質的に多層フィルムを形成することである。各層は同じポリマーを含むが、結晶質領域内の分子は各層



において異なる方向に配向されている。異なる層は互いに剝離される。

本発明の目的は、ポリベンゾアゾールフィルムのゲージ調節、ポリベンゾアゾールフィルムの配向度の調節、又はポリベンゾアゾールフィルムの耐熱低抗性のいずれかを改良する改良された方法を見出すことである。

本発明の一態様は、

(1) 溶媒及びポリベンゾアゾールポリマーを含むドーブを押し出し、ドーブフィルムもしくはシートを形成すること、

(2) ドーブフィルムもしくはシートが裂けない温度及び速度でドーブフィルムもしくはシートを横断方向に延伸すること、及び

(3) 延伸されたドーブフィルムもしくはシートを凝固させ、それによりポリマーフィルムもしくはシートを形成すること、

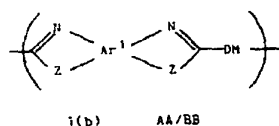
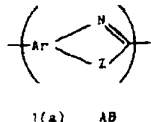
の工程を有する、ポリベンゾアゾールフィルムもしくはシートの製造方法であって、ドーブフィルムもしくはシートの横断末端を臨み、この横断末端を互いに引き離す装置を用いてドーブフィルムを機械的に延伸することとを特徴とする方法。

本発明の第二の態様は、リオトロピック液晶ポリベンゾアゾールポリマーを含みかつ機械方向及び横断方向の両方において少なくとも35Ksi(241MPa)の引張強度を有するフィルムもしくはシートであって、フィルムもしくはシートの面上の結晶領域が機械方向に対し \pm もしくは -90° の反対の均一な角度で配向されていないことを特徴とするものである。

本明細書において、「横断」とは、ドーブフィルムもしくはシートが押し出される機械方向に対しほぼ直角を意味する。1 Ksi = 1000psi、そして1 Msi = 1,000,000psiである。

米国特許第 4,871,595号(1989年10月3日)及び 11 Ency. Poly.

ットを含む。



上式中、各 Ar は芳香族基を表す。この芳香族基はビリジニレン基のような複素環であってもよいが、好ましくは炭素環である。この芳香族基は縮合もしくは未縮合多環系であってもよいが、好ましくは1つの6員環である。大きさは問題ではないが、この芳香族基は好ましくは18個以下、より好ましくは12個以下、最も好ましくは6個以下の炭素原子を含む。好適な芳香族基の例は、フェニレン部分、トリレン部分、ピフェニレン部分、及びビスフェニレンエーテル部分を含む。AA/BBモノマーユニット内の Ar は好ましくは1,2,4,5-フェニレン部分又はその同族体である。ABモノマーユニット内の Ar は好ましくは1,3,4-フェニレン部分又はその同族体である。

各 Z は独立に酸素又は硫黄原子である。

各 DM は独立に縮合又はポリマーの合成、加工もしくは使用を妨害しない二価有機部分である。この二価有機部分は脂肪族基（これは好ましくは12個以下の炭素原子を有する）を含んでよいが、この二価有機部分は好ましくは前記のような芳香族基 (Ar) である。

Sci. & Eng., Polybenzothiazoles and Polybenzoxazoles, 601

(J. Wiley & Sons 1988)に記載されているように、機械延伸されたフィルム及びシートは構造材料もしくは電子部品に用いられる。

本発明はポリベンゾアゾール (PBZ) ポリマーを含むドーブを用いる。ポリベンゾアゾールポリマーは好ましくはポリベンゾオキサゾール (PBO) 又はポリベンゾチアゾール (PBT) 又はこれらのコポリマーであり、溶媒に溶解される。PBO、PBT並びにPBOとPBTのランダム、序列及びブロックコポリマーは以下の文献に記載されている。Wolfe ら、Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products, 米国特許第 4,703,103号 (1987年10月27日)、Wolfe ら、Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products, 米国特許第 4,533,692号 (1985年8月6日)、Wolfe ら、Liquid Crystalline Poly(2,6-Benzothiazole) Compositions, Process and Products, 米国特許第 4,533,724号 (1985年8月6日)、Wolfe、Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products, 米国特許第 4,533,693号 (1985年8月6日)、Evers、Thermooxidatively Stable Articulated p-Benzobisoxazole and p-Benzobisthiazole Polymers, 米国特許第 4,359,567号 (1982年11月16日)、Tsai ら、Method for Making Heterocyclic Block Copolymer, 米国特許第 4,578,432号 (1988年9月25日)、11 Ency. Poly. Sci. & Eng., Polybenzothiazoles and Polybenzoxazoles, 601 (J. Wiley & Sons 1988)及び W.W. Adams ら、The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers, (Materials Research Society 1989)。

このポリマーは下式 1(a) で表される AA-BB-Z モノマーユニット及び/又は下式 1(b) で表される AA/BB-BB-Z モノマーユニ

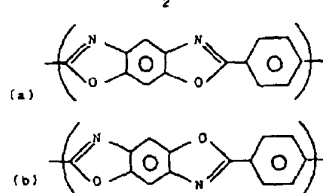
最も好ましくは1,4-フェニレン部分又はその同族体である。

各アゾール環内の窒素原子及びZ部分は、芳香族基と縮合した5員アゾール環が形成するように、芳香族基内の隣接炭素原子に結合している。

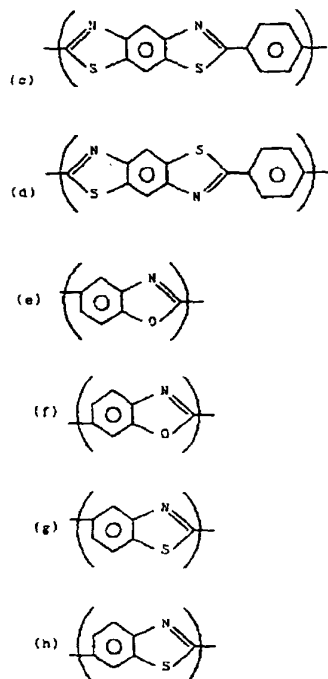
AA/BBモノマーユニット内のアゾール環は、11 Ency. Poly. Sci. & Eng. の特に602頁に示されているように、互いについてシスもしくはトランス位であってよい。

このポリマーは本質的に好ましくはAA-BB-Zモノマーユニット又はAA/BB-BB-Zモノマーユニットからなり、より好ましくは本質的にAA/BB-BB-Zモノマーユニットからなる。ポリベンゾアゾールポリマーは硬質ロッド、半硬質ロッド、もしくは軟質コイルであってよい。これは好ましくはAA/BB-BB-Zポリマーの場合硬質ロッドであり、AA-BB-Zポリマーの場合半硬質である。これは好ましくはリオトロピック液晶ポリマーである。

ポリマー内のアゾール環は好ましくはオキサゾール環 (Z=O) であり、従ってこのポリマーはポリベンゾオキサゾールポリマーである。好ましいモノマーユニットは下式 2(a)~(c) に示されるもののいずれかである。このポリマーはより好ましくは本質的に式 2(a)~(c) に示されるモノマーユニットのいずれかからなり、最も好ましくは本質的に 2(a)~(c) に示されるモノマーユニットのいずれかからなる。



特表平6-503521 (4)



好適なポリマーもしくはコポリマー及びドーブは、Wolfe ら、米国特許第 4,533,693号 (1985年 8月 6日)、Sybertら、米国特許第 4,772,678号 (1988年 9月 20日)、Harris、米国特許第 4,847,350号 (1989年 7月 11日)、及びLidbetter ら、"An Integrated Laboratory Process for Preparing Rigid Rod Fibers from the Monomers", The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers, 253-84 (Materials Res. Sci. 1989) に記載されているような公知の方法によって合成される。好適なモノマー (A-Aモノマー及びB-BモノマーもしくはA-Bモノマー) は、酸化しない大気下で酸化しない及び脱水酸の溶液中で、120℃以下から少なくとも190℃まで段階的に増加する温度において激しく攪拌もしくは剪断しながら反応される。好適なA-Aモノマーの例はテレフタル酸及びその同族体を含む。好適なB-Bモノマーの例は4,6-ジアミノレゾルシノール、2,5-ジアミノヒドロキノン、2,5-ジアミノ-1,4-ジチオベンゼン及びこれらの同族体を含む。これらは典型的には酸塩として保存される。好適なA-Bモノマーの例は、3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ-4-アミノ安息香酸、3-アミノ-4-チオ安息香酸、3-チオ-4-アミノ安息香酸及びこれらの同族体を含む。これらは典型的には酸塩として保存される。

本発明は、3段階方法によりドーブをポリマーフィルムに転化する。第一段階において、ドーブは最終の所望のフィルムと比較して比較的厚くそして横断方向に比較的せまいドーブフィルムもしくはシートとして押し出される。この押し出しは所望によりコートハンガーダイもしくはTダイのようなスリットダイを通して、又は逆転ダイのようなチューブ状ダイを通して行われる。押し出し法の例は、Chenevey、米国特許第 4,487,735号 (1984年12月11日) に記載されている。

各ポリマーは好ましくは平均少なくとも25個、より好ましくは少なくとも50個、最も好ましくは少なくとも100個のモノマーユニットを含む。メタンスルホン酸中25℃での硬質A-A/B-B-P-B-Zポリマーの固有粘度は好ましくは少なくとも10dL/g、より好ましくは少なくとも15dL/g、最も好ましくは少なくとも20dL/gである。ある目的に対し、少なくとも25dL/gもしくは30dL/gの固有粘度が最良である。60dL/gもしくはそれ以上の固有粘度も可能であるが、固有粘度は好ましくは40dL/g以下である。半硬質A-B-P-B-Zポリマーの固有粘度は好ましくは少なくとも5dL/g、より好ましくは少なくとも10dL/g、最も好ましくは少なくとも15dL/gである。

このポリマーもしくはコポリマーはドーブ溶液を形成するため溶媒に溶解される。あるポリベンゾオキサゾール及びポリベンゾチアゾールポリマーはクレゾールに可溶であるが、溶媒は好ましくはポリマーを溶解できる酸である。この酸は好ましくは酸化しないものである。好適な酸の例は、ポリリン酸、メタンスルホン酸及び強酸並びにこれらの混合物を含む。この酸は好ましくはポリリン酸又はメタンスルホン酸であり、より好ましくはポリリン酸である。

ドーブは凝集し実質的に傷を負わずに所望の厚さのフィルムを形成するに十分な高濃度のポリマーを含むべきである。ポリマーがロトロピック液晶である場合、ドーブ中のポリマーの濃度は好ましくは液晶相を有するドーブを与えるに十分な高濃度である。ポリマーの濃度は好ましくは少なくとも7重量パーセント、より好ましくは少なくとも10重量パーセント、最も好ましくは少なくとも14重量パーセントである。最大濃度は主に、ポリマー溶解性及びドーブ粘度のような実上の因子により限定される。ポリマーの濃度は30重量パーセントを超えることはめったになく、通常は約20重量パーセント以下である。

押し出しダイは好ましくは、米国特許第 4,487,735号及びHarveyら、米国特許第 4,939,235号 (1990年 7月 3日) に教示されているように、異なる別の方向にフィルムの異なる層を配向させるため押し出しの間に互いに移動する向かい合った表面を含まない。換言すると、このダイは好ましくは押し出しの間、ドーブフィルムの面に横断剪断力を加えない。互いに移動する向かい合った面はもしくはθと規定される反対の均一な角度でフィルムの表面においてネマチックポリマー分子を配向することが報告された。この角度θはその後の段階で拡大され、フィルムもしくはシートは異なる方向に配向された分子を有する異なる層を含む。これらの層はフィルムもしくはシートを剥離しやすくするため望ましくない。好ましいダイは一面が回転するアニュラー (annular) ダイにより加えられるひねり力及び配向を加えない。

押し出されたドーブフィルムは好ましくは連続シートとして残され、独立部位に切断されない。ドーブフィルムを凝固すべきではない。ドーブフィルムは好ましくは異なる配向を有する別の層を含まない。

最適の押し出し温度は、溶媒、ポリマー特性、分子量及び濃度、並びにドーブ粘度のような多くの要因によって異なる。この温度はドーブがダイを通過するに十分高く、そしてダイが安定かつ処理可能なほど十分に低いべきである。この温度は0~300℃である。ポリリン酸中約14重量パーセントシス-ポリベンゾオキサゾールの液晶ドーブの押し出し温度は好ましくは少なくとも100℃、より好ましくは少なくとも130℃、最も好ましくは少なくとも170℃である。この温度は好ましくは260℃以下、より好ましくは230℃以下、最も好ましくは200℃以下である。

ドーブフィルムもしくはシートは凝固後に傷を残すことなく所望

のように延伸できるほど十分厚いべきである。最薄の厚さは第二段階からの最終製品の所望の厚さ及び所望の延伸によってかなり異なる。ほとんどの目的に対し、ドープフィルムもしくはシートは好ましくは厚さ少なくとも1ミル、より好ましくは少なくとも5ミル、最も好ましくは少なくとも25ミルである。ドープフィルムもしくはシートは好ましくは厚さ250ミル以下、より好ましくは100ミル以下である。所望により、「フィルム」は厚さ10~15ミル以下の製品を意味し、「シート」は少なくとも10~15ミルの厚さの製品を意味する。簡便のため、本明細書において、「フィルム」はフィルム及びシートの両方を意味する。

所望により、加工条件においてドープに対し不活性である延伸可能なポリマーフィルムの2つの層の間にドープフィルムを押し出すことが望ましい。好適なポリマーフィルムの例は、テフロン（商標）フルオロカーボンフィルム及び非晶質ポリエステルフィルムを含む。外層は、ドープを押し出し後に貯蔵する場合に大気からドープを保護し、それ自身又は他のものと接触することを防ぐ。

第二段階において、ドープフィルムは少なくとも横断方向に機械的に延伸される。機械装置はドープフィルムの横断末端を掴み、この横断末端を引き離す。ドープフィルムを機械方向及び／又は他の方向に延伸してもよい。ドープを多方向に延伸する場合、この延伸は一度に1方向に行われ、又は同時に2もしくはそれ以上の方向に行われる。通常、延伸は延伸された方向に最終製品の引張強度及び弾性率を高めるが、延伸された方向に強度の他の特性をわずかに低下させる。

ドープフィルムの個々のシートを、T.M. Long Co. 製のT.M. Long（商標）フィルム延伸機のような工業上有効な装置を用いてパッチ形態で延伸してもよい。機械延伸は好ましくは連続ドープフィルム

を連続的に延伸する幅出し装置で行われる。

ドープフィルムは公知の熱可塑性ポリマーと同様の方法で幅出しされる。通常、ドープフィルムは幅出し装置を連続的に通過する。この装置の前部付近において、クリップのようなグリップ装置がドープフィルムの横断末端を掴む。ドープフィルムが幅出し装置を通過する際に、このグリップ装置はさらに離れて移動し、ドープフィルムの横断末端をさらに引き離す。幅出し装置は、延伸ゾーンの前及び／又は後に、延伸が起これないゾーンを有していてもよい。幅出し装置及び方法の例は、多くの文献、例えばYoung、米国特許第2,473,404号（1949年6月14日）、Minich、米国特許第2,334,022号（1943年11月9日）、Wilne、米国特許第2,618,012号（1952年11月18日）、Tomlinson、米国特許第3,571,846号（1971年3月23日）、Levyら、米国特許第4,104,769号（1978年8月8日）及びKwack、米国特許第4,862,564号（1989年9月5日）に記載されている。幅出し装置は、Marshall & Williams Co.、Bruckner Machinery Corp. 及びCrown Products等から入手できる。ドープと接触する材料は加工条件においてドープに対し不活性であるべきである。

ある幅出し装置は機械方向及び横断方向においてフィルムを同時に延伸できることが公知である。また、異なる速度で移動する一連のローラーのような、機械方向にフィルムを延伸する装置を幅出し装置の前又は後のフィルムラインに設置してもよい。

横断方向に延伸することは、ドープを凝固させた後のフィルムの横断方向の引張特性を改良する。横断方向の引張強度及び弾性率は延伸が大きいくほど増し、機械方向の引張強度及び弾性率は横断方向の延伸が大きいくとわずかに低下する（ドープを機械方向に延伸した場合を除く）。押し出されたフィルムは好ましくはその当初の横断

幅の少なくとも1.5倍、より好ましくは少なくとも2倍、さらに好ましくは少なくとも3倍、よりさらに好ましくは少なくとも4倍、最も好ましくは少なくとも5倍延伸される。この同じ延伸は機械方向にも行われる。最大延伸はドープフィルムもしくはシートの強度により制限される。ほとんどの場合、ドープフィルムの当初の幅の約50倍以下である。

延伸は、ドープフィルムが裂けないで延伸される温度及び速度で行うべきである。ポリリン酸に溶解したポリマーを含む液体ドープフィルムはガラス転移温度と同様の相変化を示す。延伸の温度は好ましくはガラス転移温度の5~10℃以下ではなく、より好ましくは少なくともガラス転移温度である。延伸の最大温度はドープフィルムが安定であるに十分低いべきである。好ましくは延伸の間ドープフィルムのたるみを最小にするに十分低いべきである。延伸の温度は好ましくはドープのガラス転移温度よりも105℃まで高くなく、より好ましくは55℃までであり、最も好ましくは5℃までである。

ポリリン酸（82~83パーセントP₂O₅）及び14重量パーセント硬質ロッドポリベンゾオキサゾールもしくはポリベンゾチアゾールを含む液体ドープについて、幅出しの温度は好ましくは少なくとも20℃、より好ましくは少なくとも50℃、最も好ましくは少なくとも75℃である。この温度は好ましくは175℃以下、より好ましくは150℃以下、最も好ましくは125℃以下である。最適な延伸速度は、ポリマー構造、分子量及び濃度、溶媒酸、並びにドープ温度のような多くの要因によって異なる。これは実験によって決定される。

第三段階において、延伸されたドープフィルムは凝固され、ポリベンゾアゾールフィルムを形成する。通常、延伸されたドープフィルムは、ポリマーに対し非溶媒でありそして溶媒に対し希釈剤である液体と接触することにより凝固される。この凝固媒体はメタノールのような有機物質であってよいが、好ましくは水性である。水性凝固媒体は塩基性であるか又はわずかに酸性であってよいが、好ましくは中性である。ドープを水不透過性ポリマー面フィルムの間に押し出しそして延伸する場合、このフィルムは凝固される前に少なくとも片面においてフィルムを弱くすべきである。ドープを水透過性フィルムの上に押し出しそして幅出しする場合、最初にフィルムを凝固させるため全体を浸漬してよいが、好ましくは残留溶媒の洗浄除去を促進するため最初の凝固後にシートの少なくとも一面を剥がす。

溶媒がメタンスルホン酸のような揮発性成分を含む場合、ポリマーは所望により溶媒を蒸発させることにより濃縮される。好ましくは、揮発性成分はポリマーが凝固する際まで除去されない。濃縮されたドープは好ましくはポリマーを凝固するため非溶媒と接触される。

凝固後、ポリベンゾアゾールフィルムは好ましくは残留溶媒を實質的に除去するに十分な時間洗浄される。このフィルムは好ましくは反りもしくは収縮を防ぐため拘束して乾燥される。

凝固したフィルムは所望により熱処理によって圧縮される。この熱処理は好ましくは圧力下で行われる。好ましくは少なくとも150℃、より好ましくは少なくとも250℃の温度で行われる。

前記工程を、ドープを押し出し押出フィルムを形成し、この押出フィルムを幅出し機に通し、そして幅出しされたフィルムを幅出し機内又はその後凝固させる一つの連続法に統合してもよい。この連続法は所望により幅出し前もしくは後に機械方向にドープフィルムを延伸する装置をさらに含んでいてもよい。又は、1つ以上の工程を互いに分離してもよい。例えば、押出フィルムをロールの上に乗せ、幅出しするまで保存してもよい。凝固前に幅出しされたフィ

特表平6-503521 (6)

フィルムを保存し又はさらに加工してもよい。凝固前に輻出しされたフィルムの2つ以上の層を一絡に圧縮し、より厚いシートを形成してもよい。凝固前に強化繊維を輻出しされたフィルムに圧縮し、プレグを形成してもよい。凝固前に輻出しされたフィルムを金型上に乗せてもよい。

本発明の方法により回収されたフィルムは前記のようなポリベンゾアゾールポリマーを含み、好ましくは本質的にポリベンゾアゾールポリマーよりなる。これは、例えば膜に適するようとも薄くてもよく、又は構造用に適するようにより厚くてもよい。厚さは好ましくは少なくとも0.1ミルであり、より好ましくは少なくとも0.2ミルである。平均厚さ偏差は好ましくは5パーセント未満であり、より好ましくは0.5パーセント未満である。

最終ポリベンゾアゾールフィルムの最適の特性はその目的とする用途によって異なる。横断方向のポリマーフィルムの平均引張強度は好ましくは少なくとも95Ksi(240Mpa)、より好ましくは少なくとも50Ksi(345Mpa)、さらにより好ましくは少なくとも70Ksi(480Mpa)、最も好ましくは少なくとも100Ksi(690Mpa)である。機械方向のポリマーフィルムの平均引張強度は、比較的均衡のとれたフィルムにおいて同様である。

比較的均衡のとれたフィルムの機械及び横断方向の平均引張弾性率は好ましくは少なくとも約3Msi(21GPa)、より好ましくは少なくとも約5Msi(34GPa)、最も好ましくは少なくとも約7Msi(48GPa)である。フィルムは横断もしくは機械方向のいずれかにおいて、より高い弾性率を有していてもよいが、両方向においてではない。

で角度 θ で配向されたポリマー、及びポリマーが実質的に配向されていない中間層を含む。

本発明の好ましい方法によりスリットダイを通して押し出されそして機械延伸されたフィルムは従来の方法によって実現された特性と等しい二軸引張特性を有する。しかし、本発明のフィルムのポリマーは、もしくは θ の均一な好ましい角度に配向されていない。このフィルムのある領域は多数の独立した層を含まないが、 z 方向においてより等方性である。この差は温度変化に伴うフィルムの反り及び/又は剝離を最小にするに有利である。剝離抵抗性における利点は、ドープフィルムをそれほど延伸しない場合大きく、ドープフィルムをより延伸した場合に小さい傾向にある。

本発明の好ましいフィルムは、等方性ドープより凝固されたフィルムとは異なり、横断及び機械方向において異方性である。好ましいフィルムは、等方性ドープより凝固されたフィルムより強力である。

このフィルムはコーティングもしくは構造材料として有効であり、膜は電極材料である。

本発明の方法を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例

以下の例は、本発明を説明するものであって、明細書及び請求の範囲をなんら限定するものではない。特に示さない限り、部及びパーセントは重量基準である。

例1—バッチ機械延伸

14重量パーセントシス-ポリベンゾオキサゾール(メタンスルホン酸中25℃において約25-40の内部粘度)を含むポリリン酸(85重量パーセント P_2O_5)の溶液をラム押出機を用いて0.005インチの隙間を有する幅6インチのスリットを通す。押出機内のバレル温度は

機械延伸が有利である理由の1つは、各方向における延伸度の選択が容易である点にある。例えば、フィルムは機械方向に実質的に延伸されずに横断方向に延伸される。又は、フィルムは、ドープ及び装置が許容する、機械もしくは横断方向においてあらゆる比で延伸される。

機械延伸は広範囲の延伸を許容するが、機械延伸を用いて製造されたフィルムは種々の引張特性を有する。フィルムの引張強度及び/又は引張弾性率は、横断方向において少なくとも機械方向ほどの高さである。例えば、均衡のとれた特性を有するフィルムの機械及び横断方向の平均引張強度及び/又は引張弾性率の差は、好ましくは10パーセント以下であり、より好ましくは5パーセント以下である。又は、引張強度又は弾性率は、均衡のとれていない特性を有するフィルムにおいて機械方向又は横断方向のいずれかにおいて実質的に高い。スリットダイ及びこの方法を用いて製造されたフィルムは、従来の方法において回転ダイ及び吹込バブルを用いて製造されたフィルムと構造的に異なっている。前記のように、回転もしくは逆転ダイよりチューブを押し出し、そしてチューブを吹き出すことにより製造されたフィルムは、ポリマーの機械方向に対し θ もしくは θ の均一の角度で配向されたネマチックポリマーの独立した層を含んでいる。この独立した層はフィルムに二軸引張特性を与えると考えられる。しかし、これはフィルムをより剝離しやすくする。

Lusignea, "Film Processing and Application for Rigid Rod Polymers", The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers, 256 (Materials Research Society 1989) 参照のこと。例えば、米国特許第 4,898,924号、4,939,235号、4,963,428号、及び4,966,806号に開示された方法によって製造されたフィルムは、片面において角度 θ で配向されたポリマー、他の面におい

180℃であり、ダイ温度は180℃である。押出の速度は6.5cm³/minである。ドープフィルムを厚さ0.003インチの薄いポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の2つのシートの間に入れる。得られる生成物はPTFEフィルムの間に0.006~0.007インチのPBOを含むサンドイッチである。

4.375インチ×4.375インチのサンプル数個をこのフィルムから切り取る。このサンプルを、約140℃の空気温度及び約125℃のプレート温度を有するT.M.Long機械延伸機に所定の時間入れる。サンプルを温度が平衡になるまで30分間待ち、次いで2インチ/secの速度で所望の延伸比に達するまで、横断方向もしくは機械方向、又は両方向に延伸する。サンプルを空気ガンで冷却し、回収する。

各サンプルの片側からPTFEフィルムを剝がす。各ドープフィルムをスチールフープに固定し、脱イオン水に48時間浸漬する。次いで各サンプルをフープ上で300℃において1.5時間乾燥する。犬骨形のテストサンプルを各サンプルから切り取り、横断方向において引張強度及び引張弾性率についてテストする。テスト法はASTM D 882-83に示されている。引張測定はインストロン(商標)引張試験機を用いて行う。この結果を表1に示す。バッチ延伸は連続輻出し装置における特性の良好なバッチスケール複製であると考えられる。

特表平6-503521 (7)

横断延伸比	横断引張強度 (KSI)	横断引張弾性率 (KSI)
1 : 1	11.7	591
1 : 1	12.4	676
1 : 1	12.6	671
2.0 : 1	15.5	811
2.5 : 1	21.7	1262
3.0 : 1	24.4	1725
3.5 : 1	24.4	1859

例2-PBOフィルムのバッチ機械延伸

14重量パーセント硬質ロッドジスーポリベンゾオキサゾール (I.V.20~40dL/g) 及びポリリン酸 (約82~84パーセント P_2O_5) を含むドーブを180℃のパレル温度及び160℃のダイ温度を有する6インチスリットダイを通して押し出す。フィルムは交差し、エアギャップを有する。各ドーブフィルムは15ミル非晶質ポリエステル (PETG) (KODAR 6763 フィルム) の2つのシートの間に挟まれている。この多層構造体を種々の速度のロール上に乗せ、エアギャップに直前にフィルム上で延伸する。押出の条件を表2(A)に示す。

ドーブフィルムを約4インチ×約4インチのサンプルに切り取る。各サンプルを、約105℃のプレート温度及び約90℃の空気温度で2インチ/secの速度でT.M.Longフィルム延伸機上で1軸もしくは二軸延伸する。機械及び横断方向の延伸比を表2(A)及び表2(B)に示す。例えば、1/2はサンプルを横断方向にその当初の幅の2倍延伸し、機械方向に延伸しなかったことを意味し、一方3/3はサンプルを横断方向にその当初の幅の3倍に延伸し、機械方向にその当初の長さの3倍に延伸したことを意味する。

表2(B)

フィルム延伸比	MD引張強度 (KSI)	TD引張強度 (KSI)	MD引張弾性率 (KSI)	TD引張弾性率 (KSI)
1 1/2	60.7	38.4	3.28	2.14
2 2/2 ¹	60.9	39.7	4.01	2.26
3 2/2 ¹	65.3	58.0	4.29	3.31
4 1/3	35.2	71.3	2.18	5.69
5 1/3	34.6	34.4	3.55	8.27
6 1/3	42.5	43.8	3.04	2.91
7 3/3 ¹	88.5	14.4	5.27	1.18
8 2/3.5 ¹	46.8	41.2	2.84	2.25
9 3/5 ¹	55.7	65.1	3.71	4.36
10 4/4 ¹	17.3	46.4	2.32	4.85

¹ 機械及び横断方向に同時に延伸

² 機械及び横断方向に順に延伸

例3-PBOフィルムの幅出し

ポリリン酸 (84パーセント P_2O_5) 中14重量パーセントポリベンゾオキサゾールを含む溶液を0.020インチのギャップを有する6インチスリットダイを通して押し出す。押出機温度は160℃であり、ダイ温度は180℃である。押出速度は9.4cm³/minである。押し出されたドーブはエアギャップを横断し、非晶質ポリエステルフィルムの2つの0.015インチシートに取り出され、多層構造体を形成する。

この多層構造体を85~87℃の温度及び5ft/minの速度で幅出しし、横断方向に4倍に延伸する。この延伸されたフィルムを例1及び2のようにして凝固させ、乾燥する。これを300℃において1.5時間加熱し、その後乾燥ドーブから取り出す。引張特性を例1のように

延伸されたサンプルを冷却し、凝固する。このサンプルは、多層構造体を約4分間浸漬し、次いで表面シートを剥がし、水中に24時間浸漬することにより凝固される。犬骨形テストサンプルを横断及び機械方向に切り取り、例1のようにして引張強度及び弾性率をテストする。結果を表2(B)に示す。

表2(A)

フィルム	パレル圧力 (psi)	ダイ圧力 (psi)	ダイギャップ (インチ)	延伸速度 (cm/min)	延伸比
1	2120	650	0.010	12.15	1/2
2	3090	690	0.005	20.19	2/2 ¹
3	2120	650	0.010	12.15	2/2 ¹
4	2120	650	0.010	12.15	1/3
5	2240	680	0.010	63.45	1/3
6	2200	680	0.010	28.70	1/3
7	2120	650	0.010	12.15	3/3 ¹
8	2120	650	0.010	12.15	2/3.5 ¹
9	1200-1300	230	0.040	6.60	3/5 ¹
10	2120	650	0.010	12.15	4/4 ¹

¹ 機械及び横断方向に同時に延伸

² 機械及び横断方向に順に延伸

してテストする。このフィルムの引張強度は、機械方向に約46.6Ksiであり、横断方向に約69.9Ksiである。このフィルムの引張弾性率は機械方向に約2.03Ksiであり、横断方向に約4.16Ksiである。

例4-PBOフィルムの幅出し

以下の点を除き、例3の方法に従う。

(1) 押出機温度は約150℃であり、押出速度は約10.2cm³/minである。

(2) フィルムを機械方向にその当初の長さの3倍に延伸し、その後4ft/minで移動するスロー延伸ローラーと12ft/minで移動するファスト延伸ローラーの間で約90℃の温度において延伸することにより幅出しする。

(3) 得られるフィルムを、機械方向延伸の終了時に横断方向にその幅の5倍に幅出しする。

このフィルムの引張強度は、機械方向に約55.7Ksi、横断方向に約65.1Ksiである。このフィルムの引張弾性率は、機械方向に約3.71Ksi、横断方向に約4.36Ksiである。

例5-PBOフィルム

ポリリン酸 (83~85パーセント P_2O_5) 中14重量パーセントポリベンゾオキサゾールを含む溶液を0.030インチのギャップを有する6インチスリットダイを通して押し出す。押出機温度は160℃であり、ダイ温度は180℃である。押出速度は10.2cm³/minである。押し出されたドーブはエアギャップを横断し、剥かれたPTFEの2つの0.003インチシートに取り出され、多層構造体を形成する。

この多層構造体を3.5インチ×3.5インチに切り取る。このPTFEシートを剥がし、各ドーブフィルムサンプルをImamoto二軸延伸機モデルNo.BIX-703を用いて機械及び横断方向に同時に延伸する。延伸比、温度及び速度を表3に示す。延伸前に各サンプルを80秒間

加熱し、延伸後室温において水中で急冷する。このサンプルを直径16インチのスチールフープに固定し、脱イオン水に浸漬し、95℃で4時間乾燥し、300℃に1.5時間加熱する。

補正書の翻訳文提出
(特許法第184条の7第1項)

平成5年6月4日

表3(A)s

サンプル	延伸比	延伸温度 (℃)	延伸速度 (mm/sec)	膜厚 (mm)
11	4/4	101	40	690-760
12	4/4	139	60	580-710
13	4/4	135	20	690-760
14	5/5	135	20	610-680
15	5/5	135	20	660-810

このフィルムの引張特性を測定し、表3(B)に示す。

表3(B)

サンプル	MD Tens. Str. (KSI)	TD Tens. Str. (KSI)	MD Tens. Mod. (MSI)	TD Tens. Mod. (MSI)	MD Tens. Str. (MPa)	TD Tens. Str. (MPa)	MD Tens. Mod. (GPa)	TD Tens. Mod. (GPa)
11	114	75.2	8.57	6.16	785	519	59.1	42.5
12	107	71	8.81	4.84	738	490	60.8	33.4
13	105	69	8.58	5.58	724	480	59.0	38.5
14	94.5	78.6	7.35	7.45	651	541	50.7	51.4
15	75.7	64.2	5.63	5.04	522	443	38.8	34.8

Tens. Str.: 引張強度
Tens. Mod.: 引張弾性率

特許庁長官 麻生 渡 殿

- 特許出願の表示
PCT/US91/09228
- 発明の名称
配向ポリベンゾアゾールフィルムの加工方法
- 特許出願人

住所 アメリカ合衆国、ミシガン 48640、ミッドランド、
アボット ロード、ダウ センター 2030

名称 ザ ダウ ケミカルカンパニー

4 代理人

住所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号静光虎ノ門ビル
〒105 電話 (3504)0721

氏名 弁理士 (7709) 宇井 正一
(外4名)

5 補正書の提出年月日

1992年5月11日(受理日)

6 添付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文



1通

請求の範囲

1. 以下の工程、

(1) 溶媒及びポリベンゾアゾールポリマーを含むドーブを押し出し、ドーブフィルムもしくはシートを形成すること、

(2) ドーブフィルムもしくはシートが裂けない温度及び速度でドーブフィルムもしくはシートを横断方向に延伸すること、及び

(3) 延伸されたドーブフィルムもしくはシートを凝固させ、それによりポリマーフィルムもしくはシートを形成すること。

を有する、ポリベンゾアゾールフィルムもしくはシートの製造方法であって、ドーブが工程(1)において、ドーブの表面に横断方向剪断力を加えないダイをとおして押し出され、そしてドーブフィルムが工程(2)において、ドーブフィルムもしくはシートの横断末端を掴み、互いにこの横断末端を引き離す装置を用いて機械的に延伸されることを特徴とする方法。

2. ドーブが工程1において、ドーブフィルムの表面に横断方向剪断力を加えないダイを通して押し出される、請求項1記載の方法。

3. ポリベンゾアゾールポリマーが、液晶領域を形成するに適したドーブ内の濃度のリオトロピック液晶ポリマーである、前記請求項のいずれか記載の方法。

4. ドーブフィルムがその当初の幅の少なくとも3倍まで横断方向に延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

5. ドーブフィルムがその当初の長さの少なくとも3倍まで機械的に延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

6. ドーブフィルムが工程(2)において幅出し装置を用いて延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

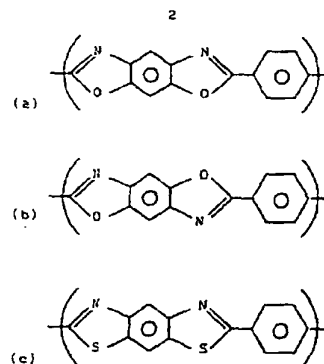
7. ドーブ内の溶媒がポリリン酸である、前記請求項のいずれか

記載の方法。

8. リオトロピック液晶ポリベンゾアゾールポリマーを含みかつ機械方向及び横断方向に少なくとも241MPa(35Ksi)の引張強度を有するフィルムもしくはシートであって、フィルムもしくはシートの表面上の液晶領域が機械方向に對しもしくは-θの反対の均一の角度で配向していないことを特徴とするフィルムもしくはシート。

9. ポリベンゾアゾールポリマーがリオトロピック液晶ポリベンゾアゾールもしくはポリベンゾアゾールポリマーである、前記請求項のいずれか記載の発明。

10. ポリベンゾアゾールポリマーが下式のいずれかで表されるモノマーユニットを含む、前記請求項のいずれか記載の発明。



平成5年6月4日

特許庁長官 麻 生 渡 殿

1 特許出願の表示

PCT/US91/09228

2 発明の名称

配向ポリベンゾアゾールフィルムの加工方法

3 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国、ミシガン 48640、ミッドランド、
アボット ロード、ダウ センター 2030
名 称 ザ ダウ ケミカル カンパニー

4 代 理 人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号静光虎ノ門ビル
〒105 電話 (3504)0721
氏 名 井理士 (7700) 宇 井 正 一
(外4名)

5 補正書の提出年月日

1992年11月19日

6 添付書類の目録

補正書の翻訳文



1 通

請求の範囲

1. 以下の工程、

(1) 溶媒及びポリベンゾアゾールポリマーを含むドーブを押し出し、ドーブフィルムもしくはシートを形成すること、

(2) ドーブフィルムもしくはシートが裂けない温度及び速度でドーブフィルムもしくはシートを横断方向に延伸すること、及び

(3) 延伸されたドーブフィルムもしくはシートを凝固させ、それによりポリマーフィルムもしくはシートを形成すること、
を有する、ポリベンゾアゾールポリマーもしくはシートの製造方法であって、ドーブが工程(1)において、ドーブの表面に横断方向剪断力を加えないダイをとおして押し出され、そしてドーブフィルムが工程(2)において、ドーブフィルムもしくはシートの横断末端を覆み、互いにこの横断末端を引き離す装置を用いて機械的に延伸されることを特徴とする方法。

2. ドーブが工程1において、ドーブフィルムの表面に横断方向剪断力を加えないダイを通して押し出される、請求項1記載の方法。

3. ポリベンゾアゾールポリマーが、液晶領域を形成するに適したドーブ内の濃度のリオトロピック液晶ポリマーである、前記請求項のいずれか記載の方法。

4. ドーブフィルムがその当初の幅の少なくとも3倍まで横断方向に延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

5. ドーブフィルムがその当初の長さの少なくとも3倍まで機械的に延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

6. ドーブフィルムが工程(2)において幅出し装置を用いて延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

7. ドーブ内の溶媒がポリリン酸である、前記請求項のいずれか

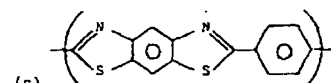
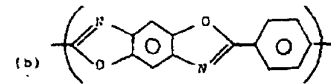
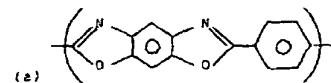
記載の方法。


8. リオトロピック液晶ポリベンゾアゾールポリマーを含みかつ機械方向及び横断方向に少なくとも21GPaの引張強度を有するフィルムもしくはシートであって、フィルムもしくはシートの表面上の結晶領域が機械方向に対し $\pm\theta$ もしくは $-\theta$ の反対の均一の角度で配向していないことを特徴とするフィルムもしくはシート。

9. ポリベンゾアゾールポリマーがリオトロピック液晶ポリベンゾオキサゾールもしくはポリベンゾチアゾールポリマーである、前記請求項のいずれか記載の発明。

10. ポリベンゾアゾールポリマーが下式のいずれかで表されるモノマーユニットを含む、前記請求項のいずれか記載の発明。

2



(h) 

[illegible][illegible]

IN DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		(CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)	
Category	Number of Documents	with indication of the relevant passages	Refer to Class No
A	US. A. 4,606,875 (ZENEVLY ET AL) 19 AUGUST 1986; See entire document.		1-3 & 8
A	US. A. 4,948,544 (VAN UNEN ET AL) 14 AUGUST 1990; See entire document.		1-3 & 8
Y	US. A. 4,963,428 (HARVEY ET AL) 16 OCTOBER 1990; See entire document.		8

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I
B 2 9 L 7:00		4 F	

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE), CA, JP, KR

(72) 発明者 ドリンジャー, スーザン イー,
アメリカ合衆国, オハイオ 43023, グラ
ンビル, クローズ レーン 257

(72) 発明者 ウェスリング, リッチー エー,
アメリカ合衆国, カリフォルニア 94707,
バークレー, シャッタック アベニュー
1126

(72) 発明者 キム, ピーター ケー,
アメリカ合衆国, カリフォルニア 94506,
ダンビル, ホワイト バイン レーン 48